



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 05 893 T2** 2007.01.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 483 347 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 05 893.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/04882**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 742 816.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/070843**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.02.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **28.08.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 167/00** (2006.01)
C09D 167/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

359013 P **20.02.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**BARSOTTI, John, Robert, Franklinville, NJ 08322,
US; DOUGLAS, Brent, Carl, Boothwyn, PA 19061,
US; KELLY, Jeanne, Renee, Media, PA 19063, US;
WILCZEK, Lech, Wilmington, DE 19810, US**

(54) Bezeichnung: **LACKE MIT HOCHVERZWEIGTEM COPOLYESTERPOLYOL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft schnell trocknende Lacke, die besonders für Anwendungen von Kfz-Reparaturlacken und für Kfz-Erstlacke (OEM – "Original Equipment Manufacture") verwendbar sind.

2. BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

[0002] Der typische Lack auf einer Automobil- oder Lkw-Karosserie weist eine elektrochemisch abgeschiedene Grundierung auf, eine wahlweise Grundierungs- oder Haftgrundschicht über der elektrochemisch abgeschiedenen Schicht, wonach eine Pigment enthaltende Grundlackschicht und über der Pigment enthaltenden Grundlackschicht eine Klarlackschicht aufgebracht werden. Anstelle des Grundlackes/Klarlackes kann ein Pigment enthaltender Monolack verwendet werden. Es ist eine Reihe von Klarlacken und Pigment enthaltenden Lacken als Kfz-Erstlack und Kfz-Reparaturlack verwendet worden, wie beispielsweise Grundierungen, Grundlacke und Klarlacke, jedoch genügt keine den schnellen Trocknungszeiten, die in Kombination mit hervorragenden physikalischen Eigenschaften angestrebt werden, wie beispielsweise Abplatzbeständigkeit und Nassbeständigkeit und Haftung.

[0003] Bei Reparaturlackierungen von Automobilen und Lkw(s) werden die beschädigten Lackflächen, die Eindellungen haben, Kratzer und Schrammen und dergleichen, mit Hilfe mechanischer Vorrichtungen in und um die beschädigten Flächen ausgeschliffen und geschmirgelt. Gelegentlich wird die Originallackierung von einem Teil oder von der gesamten Auto- oder Lkw-Karosserie abgezogen, um den Untergrund (z.B. das blanke Metall) darunter freizulegen. Nach der Reparatur der Beschädigung wird die reparierte Oberfläche lackiert und die aufgetragenen Lagen getrocknet und gehärtet.

[0004] Das Hauptinteresse eines Kunden einer Reparaturlackierung besteht darin, dass die Lackierung im Einsatz über hervorragende physikalische Eigenschaften verfügt, wie beispielsweise Abplatzbeständigkeit, Nassbeständigkeit und Haftung.

[0005] Ein anderes Hauptaugenmerk der Automobil- und Lkw-Reparaturlackiererei ist die Produktivität, d.h. die Fähigkeit, die gesamte Reparaturlackierung innerhalb der kürzesten Zeit fertigzustellen. Um einen hohen Produktivitätsgrad zu erzielen, müssen alle Lackierungen, die aufgebracht werden, über die Fähigkeit verfügen, in einer relativ kurzen Zeitdauer bei Umgebungstemperatur oder unter Bedingungen erhöhter Temperatur zu trocknen. Der Begriff "trocken" bedeutet, dass die resultierende Lackierung innerhalb relativ kurzer Zeitdauer bis zur Handtrockenheit physikalisch trocken ist, um Staubaufnahme auf ein Minimum herabzusetzen und im Fall des Grundlackes den Auftrag des nachfolgenden Klarlackes zu erlauben. Gegenwärtig kommerziell verfügbare Lacke haben nicht diese einzigartigen Merkmale des schnellen Trocknens unter Bedingungen bei Umgebungstemperatur zusammen mit der Fähigkeit, eine Lackierung zu ergeben, die über eine verbesserte Abplatzbeständigkeit und Nassbeständigkeit sowie Haftung verfügt. Es wäre vorteilhaft, einen Lack mit dieser einzigartigen Kombination von Eigenschaften zur Verfügung zu haben.

ERKLÄRUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Lack, der ein hochverzweigtes Copolyesterpolyol mit einer zahlengemittelten relativen Molekülmasse im Bereich von 1.000 bis 30.000 aufweist, Hydroxylgruppen im Bereich von 5 bis 200 pro Polymerkette und Carboxylgruppen im Bereich von Null bis 40 pro Polymerkette, wobei das Copolyesterpolyol aus einer Monomermischung polymerisiert wird, die einen Kettenverlängerer enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxycarbonsäure, einem Lacton einer Hydroxycarbonsäure und einer Kombination davon; sowie eine oder mehrere hyperverzweigende Monomere aufweist, wobei das hyperverzweigende Monomer eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxylgruppen hat, zwei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe hat, eine Carboxylgruppe und drei Hydroxylgruppen hat oder drei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe hat, und wobei das Gewichtsverhältnis des hyperverzweigenden Monomers zu dem Kettenverlängerer in der Monomermischung im Bereich von 1/0,3 bis 1/20 liegt.

[0007] Die vorliegende Erfindung richtet sich ferner auf ein Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung auf der Oberfläche eines Substrats, welches Verfahren umfasst:
Aufbringen einer Lage eines Lackes auf der Oberfläche, wobei der Lack ein hochverzweigtes Copolyesterpo-

lyol mit einer zahlengemittelten relativen Molekülmasse im Bereich von 1.000 bis 30.000 aufweist, Hydroxylgruppen im Bereich von 5 bis 200 pro Polymerkette und Carboxylgruppen im Bereich von Null bis 40 pro Polymerkette, wobei das Copolyesterpolyol aus einer Monomermischung polymerisiert wird, die einen Kettenverlängerer enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxycarbonsäure, einem Lacton einer Hydroxycarbonsäure und einer Kombination davon; und ein oder mehrere hyperverzweigende Monomere aufweist, wobei das hyperverzweigende Monomer eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxylgruppen hat, zwei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe hat, eine Carboxylgruppe und drei Hydroxylgruppen hat oder drei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe hat, und wobei das Gewichtsverhältnis des hyperverzweigenden Monomers zu dem Kettenverlängerer in der Monomermischung im Bereich von 1/0,3 bis 1/20 liegt; und Trocknen der Lage unter Erzeugung der Beschichtung auf der Oberfläche des Substrats.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] Hierin wurden verwendet:

"Zahlengemittelte relative Molekülmasse" und "massegemittelte relative Molekülmasse", ermittelt mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Anwendung eines Hochleistungsflüssigchromatographen (HPLC), vertrieben von Hewlett Packard, Palo Alto, California. Sofern nicht anders aufgeführt, handelte es sich bei der verwendeten Flüssigphase um Tetrahydrofuran und bei dem verwendeten Standard um Polymethylmethacrylat.

"Polydispersität", massegemittelte relative Molekülmasse dividiert durch zahlengemittelte relative Molekülmasse.

"Polymer-Feststoffe" oder "Bindemittel-Feststoffe", ein Polymer oder Bindemittel in seinem trockenen Zustand.

"Funktionalität", zahlengemittelte relative Molekülmasse (Mn) dividiert durch das berechnete Äquivalentgewicht der funktionellen Gruppe. Die bevorzugte funktionelle Gruppe ist eine Hydroxylgruppe. Beispielsweise ist die Funktionalität eines hochverzweigten Copolyesterpolyols die zahlengemittelte relative Molekülmasse (Mn) dividiert durch das Hydroxyl-Äquivalentgewicht (HEW) oder Mn/HEW.

"Freie Valenz", eine Bindungsstelle an einem Teil (Atom, Gruppe von Atomen, funktionelle Gruppe, Rest, Molekül, Verbindung, Oligomer oder Polymer), die zur Erzeugung einer chemischen Bindung zu einem anderen Atom, Gruppe von Atomen, funktionellen Gruppe, Rest, Molekül, Verbindung, Oligomer oder Polymer in der Lage ist. Beispielsweise stellt Pentaerythrit einen vierwertigen Pentyl-Rest mit vier freien Valenzen bereit, die an vier Hydroxylgruppen gebunden sind. Trimethylolessigsäure stellt einen vierwertigen Butyl-Rest mit vier Valenzen bereit, die mit drei Hydroxylgruppen und einer Carboxylgruppe verbunden sind. Dimethylolpropansäure stellt einen dreiwertigen Butyl-Rest mit drei freien Valenzen bereit, die mit zwei Hydroxyl- und einer Carboxylgruppe verbunden sind. Trimethylolpropan stellt einen dreiwertigen Hexyl-Rest mit drei freien Valenzen bereit, die mit drei Hydroxylgruppen verbunden sind. Caprolacton stellt einen zweiwertigen Pentyl-Rest mit zwei freien Valenzen bereit, die mit einer zweiwertigen Gruppe eines inneren Esters verbunden sind.

"(Meth)acrylat", Acrylat und Methacrylat.

"Tg" (Glasübergangstemperatur), gemessen in °C und ermittelt mit Hilfe der DSC (Differentialscanningkalorimetrie).

[0009] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Lack, der für verschiedene Beschichtungsprozesse geeignet ist, wie beispielsweise als Kfz-Erstlack und Kfz-Reparaturlack. Der neuartige Lack eignet sich besonders gut für die Verwendung in Automobilreparaturlacken, die zum Reparieren oder Neulackieren von Auto- und Lkw-Karosserien verwendet werden.

HOCHVERZWEIGTES COPOLYESTERPOLYOL

[0010] Der neuartige Lack der vorliegenden Erfindung schließt ein hochverzweigtes Copolyesterpolyol im Bereich von 2% bis 100 Gew.% und bevorzugt im Bereich von 5% bis 50 Gew.% und am meisten bevorzugt im Bereich von 10% bis 40 Gew.% ein; die Gewichtsprozentangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Trockensubstanz des Lackes.

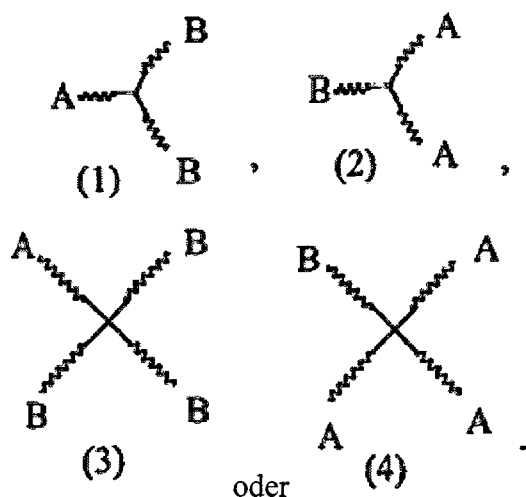
[0011] Das hochverzweigte Copolyesterpolyol hat eine zahlengemittelte relative Molekülmasse von nicht mehr als 30.000 und vorzugsweise im Bereich von 1.000 bis 30.000 und mehr bevorzugt im Bereich von 2.000 bis 20.000 und am meisten bevorzugt im Bereich von 5.000 bis 15.000. Das Copolyesterpolyol hat Hydroxylgruppen im Bereich von 5 bis 200 pro Polymerkette und bevorzugt 6 bis 70 und mehr bevorzugt 10 bis 50 sowie Carboxylgruppen im Bereich von Null bis 40 pro Kette und bevorzugt 1 bis 40 und mehr bevorzugt 1 bis 20 und am meisten bevorzugt 1 bis 10. Die Tg (Glasübergangstemperatur) des Copolyesterpolyols liegt im Bereich von -70° bis 50°C und bevorzugt von -65°C bis 40°C und mehr bevorzugt von -60° bis 30°C.

[0012] Das hochverzweigte Copolyesterpolyol wird konventionell aus einer Monomermischung polymerisiert, die einen Kettenverlängerer enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxycarbonsäure, einem Lacton einer Hydroxycarbonsäure und einer Kombination davon; sowie ein oder mehrere hyperverzweigende Monomere.

[0013] Einige der geeigneten Hydroxycarbonsäuren schließen ein: Glykolsäure; Milchsäure; 3-Hydroxycarbonsäuren, z.B. 3-Hydroxypropansäure, 3-Hydroxybutansäure, 3-Hydroxypentansäure und Hydroxypyvalinsäure.

[0014] Einige der geeigneten Lactone schließen ein: Caprolacton, Valerolacton; sowie Lactone, der entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, wie beispielsweise Glykolsäure; Milchsäure; 3-Hydroxycarbonsäuren, z.B. 3-Hydroxypropansäure, 3-Hydroxybutansäure, 3-Hydroxypentansäure und Hydroxypyvalinsäure. Bevorzugt ist Caprolacton.

[0015] Geeignete hyperverzweigende Monomere schließen solche ein, die eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxylgruppen haben, die zwei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe haben, die eine Carboxylgruppe und drei Hydroxylgruppen haben oder drei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe haben. Die vorgenannten Monomere können in ihrer Struktur mit Hilfe der folgenden Strukturformeln dargestellt werden, worin A Carboxyl ist und B Hydroxyl ist:



[0016] Es sollte darauf hingewiesen werden, dass selbst dann, wenn A- und B-Gruppen in den vorgenannten Strukturen in den Endstellungen gezeigt sind, diese Gruppen innerhalb dieser Strukturen auch an beliebiger anderer Stelle vorstellbar sind. Einige der geeigneten hyperverzweigenden Monomere schließen ein: Dialkylolpropansäure, vorzugsweise Dimethylolpropansäure und Diethylolpropansäure; Trimethylolessigsäure; Citronensäure; Äpfelsäure; Gluconsäure sowie eine Kombination davon.

[0017] Wenn die vorstehend beschriebene Monomermischung hyperverzweigendes Monomer mit zwei Carboxylgruppen und einer Hydroxylgruppe oder drei Carboxylgruppen und einer Hydroxylgruppe enthält, wird das resultierende hochverzweigte Copolyesterpolyol weiter umgesetzt mit einem Monoepoxy, wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Epoxybutan, Epoxycyclohexan, Epoxydecan und Glydex® N-10, ein gemischter Glycidylester von Exxon Chemicals, Houston, Texas; einem Diol mit einer primären Hydroxyl- und einer sekundären oder tertiären Hydroxylgruppe, wie beispielsweise 2-Ethyl-1,3-hexandiol, -1,3-Butandiol, -1,2-Propandiol oder eine Kombination davon; oder einer Kombination des Monoepoxy und des Diols, um das hochverzweigte Copolyesterpolyol mit dem beschriebenen Bereich von Hydroxylgruppen zu versehen. Es gilt als selbstverständlich, dass, indem man die Menge Monoepoxy oder Diol, die für die Nachreaktion verwendet wird, steuert, einige der Carboxylgruppen an dem resultierenden hochverzweigten Copolyesterpolyol intakt bleiben können und damit das hochverzweigte Copolyesterpolyol mit einem gewünschten Bereich von Carboxylgruppen ausstatten.

[0018] Das Gewichtsverhältnis des hyperverzweigenden Monomers zu dem Kettenverlängerer in der Monomermischung liegt im Bereich von 1/0,3 bis 1/20 und bevorzugt 1/1 bis 1/10 und mehr bevorzugt von 1/1,5 bis 1/4.

[0019] In die Monomermischung können ferner ein oder mehrere Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts einbezogen werden, die im Bereich von 1 bis 6 Funktionalitäten haben und ausgewählt sind aus der

Gruppe, bestehend aus Hydroxyl, Amin, Epoxid, Carboxyl und einer Kombination davon. Geeignete Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts können mehrwertige Alkohole einschließen, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Ditrिमethylolpropan, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit; Polyalkylenglykol, wie beispielsweise Polyethylenglykol und Polypropylenglykol. Die bevorzugten mehrwertigen Alkohole sind Ditrिमethylolpropan, Trimethylolpropan, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Einwertige Alkohole können ebenfalls zur Anwendung gelangen, wie beispielsweise Cyclohexanol und 2-Ethylhexanol.

[0020] Einige der geeigneten Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts schließen Epoxide ein, wie beispielsweise Monoepoxide, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Epoxybutane, Epoxycyclohexan, Epoxydecan und Glydex® N-10, ein gemischter Glycidylester von Exxon Chemicals, Houston, Texas. Ebenfalls können Polyepoxide zur Anwendung gelangen, wie beispielsweise Glycidylester, z.B. Araldite® CY-184 von Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York. Ebenfalls können cycloaliphatische Epoxide und Sorbitglycidylether verwendet werden. Andere, die zur Anwendung gelangen können, sind Glycidylether von Bisphenol A, Glycidylmethacrylat-Copolymere, Epichlorhydrin-Polyole und epoxidierte mehrfach ungesättigte Verbindungen, z.B. epoxidierte natürlich vorkommende Öle und epoxidierte Polybutadiene.

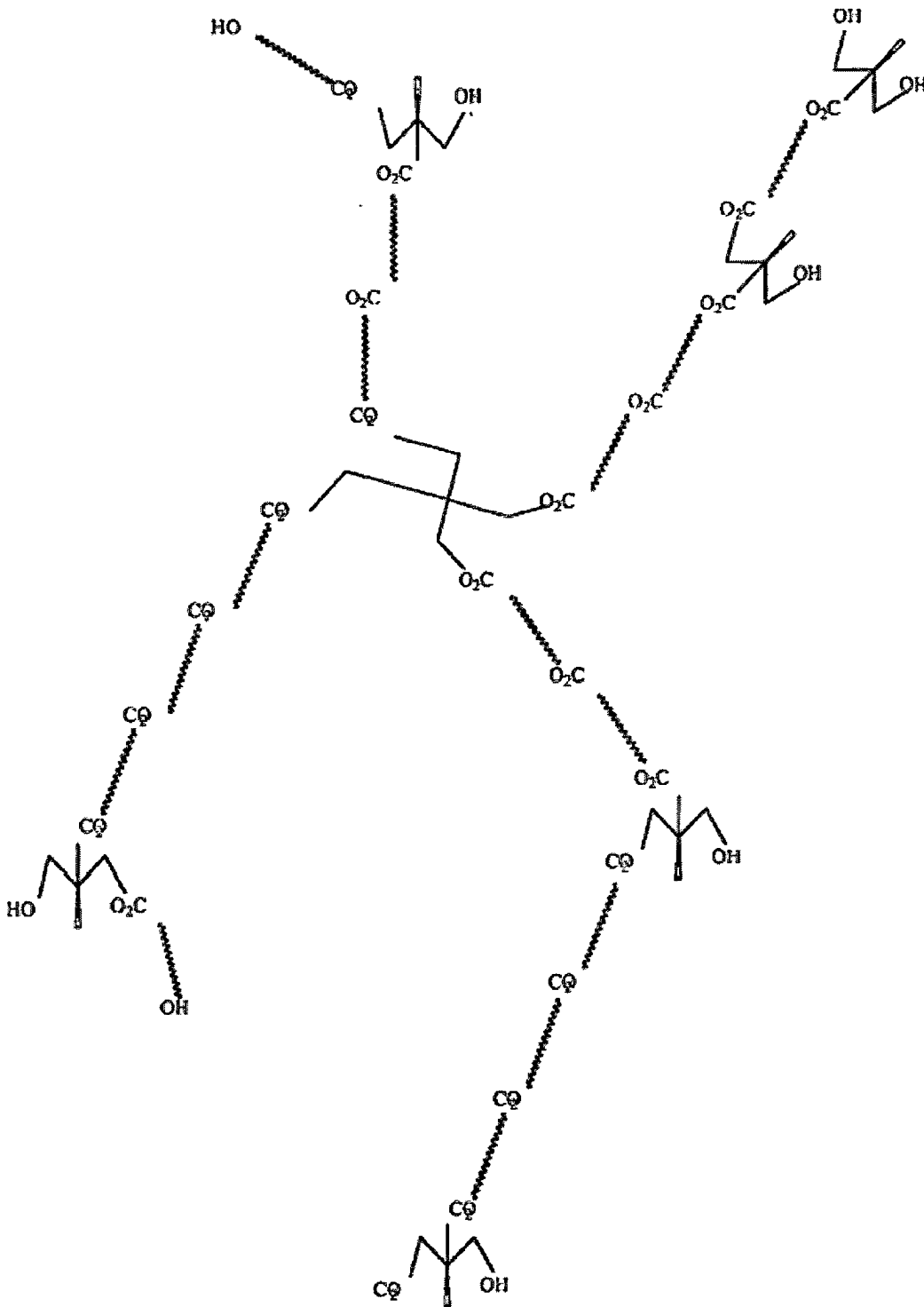
[0021] In einigen der geeigneten Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts können Monoamine einbezogen sein, wie beispielsweise Butylamin, Hexylamin und Cyclohexylamin; Polyamine, wie beispielsweise Ethylendiamin, Hexamethylendiamin, Diethylentriamin und PACM-Diamin, vertrieben von Airproducts Inc., Allentown, Pennsylvania, oder Kombinationen davon.

[0022] In einigen der geeigneten Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts können Carbonsäuren einbezogen sein, wie beispielsweise Essigsäure, Hexansäure, Adipinsäure, Azelainsäure oder Kombinationen davon. Die Carbonsäuren können beispielsweise zwei Carboxylgruppen und zwei Hydroxylgruppen haben, wie beispielsweise Weinsäure.

[0023] Zwei bevorzugte hochverzweigte Copolyesterpolyole sind (1) das Reaktionsprodukt aus Dimethylolpropansäure und Caprolacton und (2) das Reaktionsprodukt aus Dimethylolpropansäure, Caprolacton und Pentaerythrit. Diese Polyole erzeugen Lacke, die Beschichtungen liefern, die über einen hervorragenden Abplatzwiderstand und Nassbeständigkeit, Haftung und kurze Trocknungszeit verfügen.

[0024] In die Monomermischung ist vorzugsweise Dialkylopropansäure einbezogen, wie beispielsweise Dimethylolpropansäure und Caprolacton. In die mehr bevorzugte Monomermischung sind ferner einbezogen Pentaerythrit, Trimethylolpropan oder noch mehr bevorzugt Pentaerythrit. Ein Lack, der die resultierenden hochverzweigten Copolyesterpolyole enthält, erzeugt Beschichtungen, die über eine hervorragende Abplatzbeständigkeit und Nassbeständigkeit, Haftung und kurze Trocknungszeit verfügen.

[0025] Das hochverzweigte Copolyesterpolyol kann durch Polymerisieren der Monomermischung in einem Schritt hergestellt werden, in die der Kettenverlängerer und die hochverzweigten Monomere einbezogen sind. Nach Erfordernis kann in die Monomermischung in dem vorgenannten einstufigen Prozess der Randompolymerisation auch ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts einbezogen sein. Eines der Beispiele der resultierenden hochverzweigten Copolyesterpolyole, die mit Hilfe des einstufigen Prozesses erzeugt werden, hat die folgende Struktur:



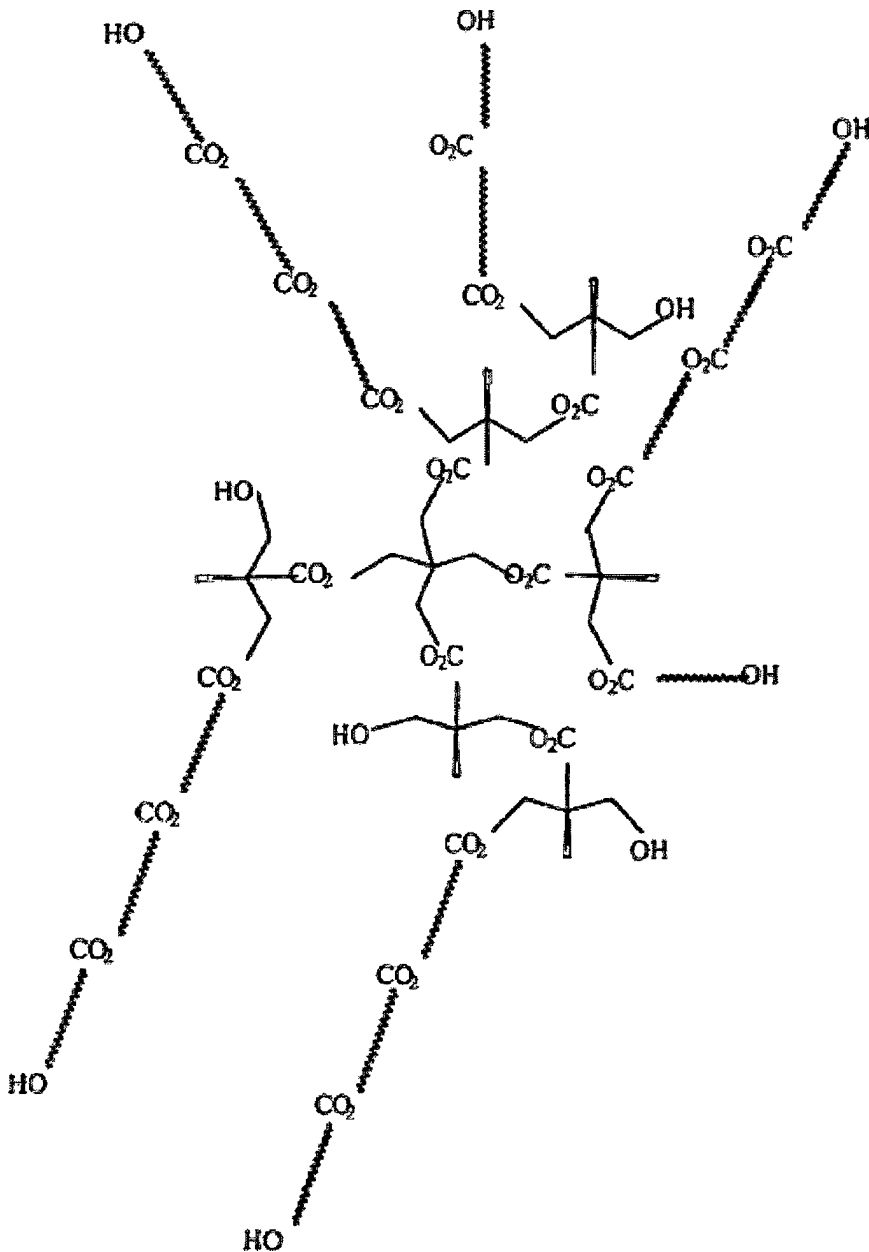
STRUKTUR 1

wobei die Monomermischung zur Erzeugung des hochverzweigten Copolyesterpolyols der Struktur 1 verwendet wird und darin Caprolacton als ein Kettenverlängerer einbezogen ist, Dimethylolpropansäure als ein hyperverzweigendes Monomer und Pentaerythrit als ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts.

[0026] Alternativ kann das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt werden, indem zunächst die hochverzweigten Monomere polymerisiert werden, gefolgt von einem Polymerisieren des Kettenverlängerers. Damit wird in dem ersten Schritt die Monomermischung, in die die hochverzweigten Monomere einbezogen sind, polymerisiert und anschließend in dem zweiten Schritt die Polymerisation unter Zugabe des Kettenverlängerers ausgeführt.

[0027] In einer anderen Alternative wird das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise erzeugt, indem

zunächst das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts und die hochverzweigten Monomere polymerisiert werden, gefolgt von einer Polymerisation des Kettenverlängerers. Damit wird in dem ersten Schritt die Monomermischung, in die die hochverzweigten Monomere und das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts einbezogen sind, polymerisiert und anschließend in dem zweiten Schritt die Polymerisation unter Zugabe des Kettenverlängerers fortgeführt. Eines der Beispiele des resultierenden hochverzweigten Copolyesterpolyols, das mit Hilfe eines derartigen zweistufigen Prozesses erzeugt wird, hat die folgende Struktur:

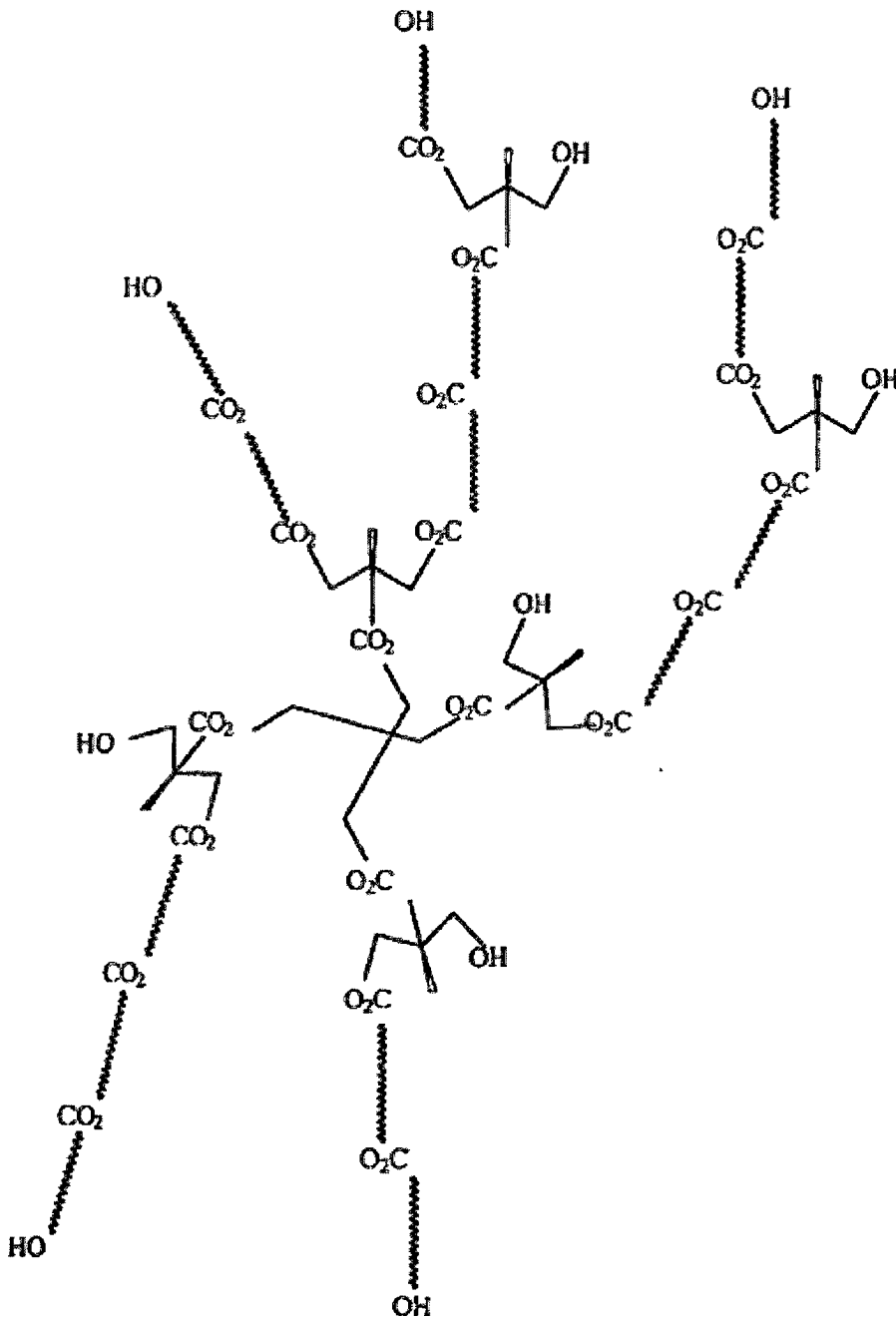


STRUKTUR 2

wobei die Monomermischung verwendet wird, um das hochverzweigte Copolyesterpolyol der Struktur 2 zu erzeugen und Caprolacton als ein Kettenverlängerer einschließt, Dimethylolpropansäure als ein hyperverzweigendes Monomer und Pentaerythrit als ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts.

[0028] Eine noch andere Modifikation des vorstehend beschriebenen Prozesses schließt das stufenweise Erzeugen des hochverzweigten Copolyesterpolyols ein, indem zunächst das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts und die hochverzweigten Monomere und ein Teil des Kettenverlängerers polymerisiert werden, gefolgt von einer Polymerisation des übrigen Teils des Kettenverlängerers. Im typischen Fall enthält die Monomermischung 10% bis 90 Gew.% und bevorzugt 20% bis 60 Gew.% und mehr bevorzugt 30% bis 40 Gew.% des Kettenverlängerers in der ersten Stufe, während der Rest des Kettenverlängerers im Verlaufe der zweiten Stufe zugegeben wird.

[0029] Eines der Beispiele für das resultierende hochverzweigte Copolyesterpolyol, das mit Hilfe eines derartigen zweistufigen Prozesses erzeugt wird, hat die folgende Struktur:



STRUKTUR 3

wobei die zur Erzeugung des hochverzweigten Copolyesterpolyols der Struktur 3 verwendete Monomermischung ein Caprolacton als Kettenverlängerer einschließt, Dimethylolpropane als ein hypervverzweigendes Monomer und Pentaerythrit als ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts.

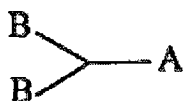
[0030] Die vorstehend beschriebenen zwei Schritte lassen sich modifizieren, indem zunächst die hochverzweigten Monomere und ein Teil des Kettenverlängerers polymerisiert werden, gefolgt von einer Polymerisation des Restes des Kettenverlängerers. Im typischen Fall enthält die Monomermischung 10% bis 90 Gew.% und bevorzugt 20% bis 60 Gew.% und mehr bevorzugt 30% bis 40 Gew.% des Kettenverlängerers in der ersten Stufe, während der Rest des Kettenverlängerers im Verlaufe der zweiten Stufe zugegeben wird.

[0031] In einer noch anderen Alternative wird das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt, indem zunächst das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts und ein Teil der hochverzweigten Monomere sowie ein Teil des Kettenverlängerers polymerisiert werden, gefolgt von einer Polymerisation des Restes

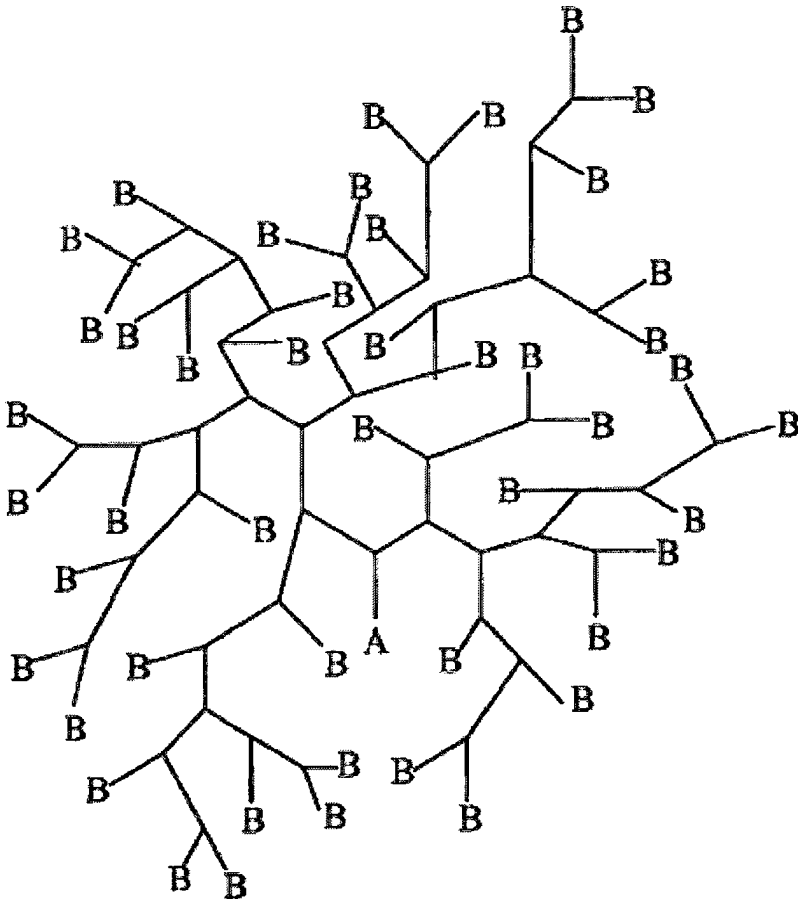
der hochverzweigten Monomere und des Kettenverlängerers. Damit werden in dem ersten Schritt die Monomermischung, in die ein Teil der hochverzweigten Monomere einbezogen ist, ein Teil des Kettenverlängerers und das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts, polymerisiert und anschließend in dem zweiten Schritt die Polymerisation unter Zugabe der übrigen Teile der hochverzweigten Monomere und des Kettenverlängerers fortgeführt. Im typischen Fall enthält die Monomermischung 10% bis 90 Gew.% und bevorzugt 20% bis 60 Gew.% und mehr bevorzugt 30% bis 40 Gew.% des Kettenverlängerers und 10% bis 90 Gew.% und bevorzugt 20% bis 80 Gew.% und mehr bevorzugt 40% bis 60 Gew.% der hochverzweigten Monomere in der ersten Stufe, während der Rest des Kettenverlängerers und der hochverzweigten Monomere im Verlaufe der zweiten Stufe zugegeben wird.

[0032] In einer noch anderen Alternative wird das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise erzeugt, indem zunächst Portionen des Mittels zum Kontrollieren des Molekulargewichts, hochverzweigte Monomere und Kettenverlängerer polymerisiert werden, gefolgt von einer Polymerisation des Rests des Mittels zum Kontrollieren des Molekulargewichts, der hochverzweigten Monomere und des Kettenverlängerers. Damit werden in dem ersten Schritt die Monomermischung, in die Teile der hochverzweigten Monomere einbezogen sind, Kettenverlängerer und das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts polymerisiert und anschließend in dem zweiten Schritt die Polymerisation unter Zugabe der übrigen Teile der hochverzweigten Monomere, des Kettenverlängerers und des Mittels zum Kontrollieren des Molekulargewichts fortgesetzt. Im typischen Fall enthält die Monomermischung 10% bis 90 Gew.% und bevorzugt 20% bis 60 Gew.% und mehr bevorzugt 30% bis 40 Gew.% des Kettenverlängerers; enthält 10% bis 90 Gew.% und bevorzugt 20% bis 80 Gew.% und mehr bevorzugt 40% bis 60 Gew.% des Mittels zum Kontrollieren des Molekulargewichts und enthält 10% bis 90 Gew.% und bevorzugt 20% bis 80 Gew.% und mehr bevorzugt 40% bis 60 Gew.% der hochverzweigten Monomere in der ersten Stufe, während der Rest des Kettenverlängerers und die hochverzweigten Monomere im Verlaufe der zweiten Stufe zugegeben werden.

[0033] Eine andere Struktur des hochverzweigten Copolyesterpolyols, das aus einer Monomermischung erzeugt wird, die ein hyperverzweigendes Monomer enthält, hat die Formel:



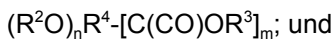
worin A Carboxyl und B Hydroxyl entsprechend der Darstellung in der nachfolgenden Struktur 4 sind:



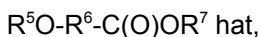
STRUKTUR 4

[0034] Ein bevorzugtes hochverzweigtes Copolyesterpolyol wird aus einer Monomermischung polymerisiert, in die einbezogen sind:

ein oder mehrere hyperverzweigende Monomere mit der Strukturformel:



ein Kettenverlängerer, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxycarbonsäure, einem Ester einer Hydroxycarbonsäure und einer Kombination davon, wobei die Hydroxycarbonsäure die Strukturformel:



worin:

R^2 und R^5 sind H oder $(O)CR^8$,

R^3 und R^7 sind H, C_{1-12} -Hydrocarbyl-Rest oder Hydroxyl substituierter C_{1-12} -Hydrocarbyl-Rest,

R^4 C_{1-12} -Hydrocarbyl-Rest mit $m+n$ freien Valenzen ist,

R^6 C_{1-12} -Hydrocarbyl-Rest mit zwei freien Valenzen ist,

R^8 H oder C_{1-200} -Hydrocarbyl-Rest ist und

$n+m$ liegt im Bereich von 3 bis 6 unter der Voraussetzung, dass n oder m 1 beträgt.

[0035] Die vorstehend beschriebene Monomermischung schließt vorzugsweise ferner ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts mit der Formel ein:



worin:

R^1 C_{1-200} -Hydrocarbyl-Rest mit freien Valenzen im Bereich von 1 bis 6 ist,

Z eine Hydroxyl-, Carboxyl-, Amin- oder Epoxygruppe ist und

k im Bereich von 1 bis 6 liegt.

[0036] Das hochverzweigte Copolyesterpolyol kann mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Prozesse mit Hilfe eines Chargenprozesses oder mit Hilfe eines kontinuierlichen Polymerisationsprozesses hergestellt werden.

[0037] Im Allgemeinen laufen die vorstehend beschriebenen Prozesse zur Erzeugung des Copolyesterpolyols bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 60° bis 200°C ab und bevorzugt im Bereich von 80° bis 170°C, wobei typische Reaktionszeiten im Bereich von 1 Stunde bis 24 Stunden und bevorzugt 1 Stunde bis 4 Stunden liegen. Die Polymerisation lässt sich mit Hilfe konventioneller Polyester-Katalysatoren katalysieren, wie beispielsweise Zinn(II)-di(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_2$).

ANDERE ADDITIVE

[0038] Zusätzlich zu dem hochverzweigten Copolyesterpolyol kann der Lack bis zu 98 Gew.% und vorzugsweise im Bereich von 50% bis 95 Gew.% ein acrylisches Polymer enthalten, Polyester, Alkydharz, acrylisches Alkydharz, Celluloseacetatbutyrat, ein iminiertes acrylisches Polymer, Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, Nitrocellulose, Weichmacher oder eine Kombination davon, wobei alle Anteile in Gewichtsprozent auf das Gesamtgewicht der Lack-Trockensubstanz bezogen sind.

[0039] Verwendbare acrylische Polymere mit einer massegemittelten relativen Molekülmasse im Bereich von 3.000 bis 100.000 und einem Tg im Bereich von 0° bis 100°C werden konventionell aus einer Monomermischung polymerisiert, in die einbezogen sein können:

ein oder mehrere der folgenden Monomere:

ein Alkyl(meth)acrylat, z.B. Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat; ein Hydroxyalkyl(meth)acrylat, z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat; (Meth)acrylsäure; Styrol und Alkylaminoalkyl(meth)acrylat, z.B. Diethylaminoethyl(meth)acrylat oder tert-Butylaminoethylmethacrylat; sowie

ein oder mehrere der folgenden schnell trocknenden Öle:

Vinyloxazolin-Trockenölester von Leinöl-Fettsäuren, Tallöl-Fettsäuren und Tungöl-Fettsäuren.

[0040] Eines der bevorzugten Polymere wird aus einer Monomermischung polymerisiert, die ein Alkyl(meth)acrylat enthält, Hydroxyalkylacrylat, Alkylaminoalkylacrylat und Vinyloxazolinester von Trockenöl-Fettsäuren.

[0041] Geeignete iminierte acrylische Polymere lassen sich durch Umsetzen von Carboxylgruppen aufweisenden acrylischen Polymeren mit Propylenimin erhalten.

[0042] Im typischen Fall haben verwendbare Polyester massegemittelte relative Molekülmassen im Bereich von 1.500 bis 30.000 und eine Tg im Bereich von -50° bis +100°C. Einige der anderen geeigneten Polyester sind auch in der US-P-6221494, Spalte 5 und 6, aufgeführt, die hiermit als Fundstelle einbezogen ist. Der geeignete Polyester ist das Produkt der Veresterung einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure, eines Polyols, eines Diols, eines aromatischen oder aliphatischen cyclischen Säureanhydrids und eines cyclischen Alkohols. Einer der bevorzugten Polyester ist das Produkt der Veresterung von Adipinsäure, Trimethylolpropan, Hexandiol, Hexahydrophthalsäureanhydrid und Cyclohexandimethylol.

[0043] Geeignete Celluloseacetatbutyrate werden von Eastman Chemical Co., Kingsport, Tennessee unter den Warenzeichen CAB-381-20 und CAB-531-1 vertrieben.

[0044] Ein geeignetes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (Wachs) wird von Honeywell Specialty Chemicals – Wax and Additives, Morristown, New Jersey unter dem Warenzeichen A-C® 405 (T) Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, vertrieben.

[0045] Geeignete Nitrocelluloseharze haben vorzugsweise eine Viskosität von etwa 0,5 bis 6 Sekunden. Vorzugsweise wird ein Gemisch von Nitrocelluloseharzen verwendet. Wahlweise kann der Lack Esterharz und Rhizinöl enthalten.

[0046] Geeignete Alkydharze sind die Produkte der Veresterung einer Trockenöl-Fettsäure, wie beispielsweise Leinöl- und Tallöl-Fettsäure, Rhicinenöl, ein mehrwertiger Alkohol, eine Dicarbonsäure und eine aromatische Monocarbonsäure. Typischer mehrwertige Alkohole, die zur Herstellung des in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangenden Alkydharzes verwendet werden können, sind: Glycerin, Pentaerythrit, Trimethylolpropan; Glykole, wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol und Pentandiol. Typische Dicarbonsäuren oder Dicarbonsäureanhydride, die zur Herstellung des Alkydharzes ver-

wendet werden können, sind Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Malein- und Fumarsäure. Typische aromatische Monocarbonsäuren sind Benzoesäure, p-tert-Butylbenzoesäure, Phenol-essigsäure und Triethylbenzoesäure. Eines der bevorzugten Alkydharze ist ein Reaktionsprodukt eines acryli- schen Polymers und eines Alkydharzes.

[0047] Geeignete Weichmacher schließen ein: Butylbenzylphthalat, Dibutylphthalat, Triphenylphosphat, 2-Ethylhexylbenzylphthalat, Dicyclohexylphthalat, Diallyltoluolphthalat, Dibenzylphthalat, Butylcyclohexylphthalat, gemischte Benzoesäure- und Fettölsäureester von Pentaerythrit, Poly(propylenadipat)dibenzoat, Diethylenglykoldibenzoat, Tetrabutylthiodisuccinat, Butylphthalylbutylglykolat, Acetyltributylcitrat, Dibenzylseba- cat, Trikresylphosphat, Toluolethylsulfonamid, der Di-2-ethylhexylester von Hexamethylen-diphthalat und Di(methylcyclohexyl)phthalat. Einer der bevorzugten Weichmacher dieser Gruppe ist Butylbenzylphthalat.

[0048] Nach Erfordernis können in den Lack Metallic-Trockner, Komplexbildner oder eine Kombination davon einbezogen sein. Geeignete metallorganische Trockner schließen ein: Cobaltnaphthenat, Kupfernaphthenat, Bleitallat, Calciumnaphthenat, Eisennaphthenat, Lithiumnaphthenat, Bleinaphthenat, Nickelooctoat, Zirconium- octoat, Cobaltoctoat, Eisenoctoat, Zinkoctoat und Alkylzinndilaurate, wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat. Geeignete Komplexbildner schließen ein: Aluminium-monoisopropoxidmonoversat, Aluminium-(monoisopropyl)phthalat, Aluminium-diethoxyethoxidmonoversat, Aluminium-trisec.-butoxid, Aluminium-diisopropoxid- monoacetessigsäureester-Gelat und Aluminium-isopropoxid.

[0049] Zusätzliche Einzelheiten zu den vorgenannten Additiven finden sich in den US-P3585160, 4242243, 4692481 und US-Re 31309, die hiermit als Fundstelle einbezogen sind.

[0050] Der Lack der vorliegenden Erfindung kann ferner mindestens ein organisches Lösemittel enthalten, das im typischen Fall ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus: aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Petrolnaphtha oder Xylol; Ketone, wie beispielsweise Methylamylketon, Methylisobutylke- ton, Methylethylketon oder Aceton; Estern, wie beispielsweise Butylacetat oder Hexylacetat; Glykoletherester, wie beispielsweise Propylenglykolmonomethyletheracetat; sowie Alkoholen, z.B. Isopropanol und Butanol. Die Menge des zugesetzten organischen Lösemittels hängt von dem gewünschten Feststoffgehalt sowie von dem gewünschten Anteil an VOC des Lackes ab.

[0051] Die Feststoffmenge des Lackes der vorliegenden Erfindung kann im Bereich von 5% bis 100 Gew.% und bevorzugt im Bereich von 7% bis 80 Gew.% und mehr bevorzugt im Bereich von 10% bis 60 Gew.% vari- eren, wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des Lackes bezogen sind.

[0052] Zur Verbesserung der Bewitterungsbeständigkeit eines Klarlackes können 0,1% bis 5 Gew.% und be- vorzugt 1% bis 2,5 Gew.% und mehr bevorzugt 1,5% bis 2 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Feststoffe des Lackes, ein UV-Lichtschutzmittel oder eine Kombination von UV-Lichtschutzmitteln und -Absorbieren zuge- geben werden. Diese Stabilisierungsmittel schließen UV-Lichtabsorber, Screener, Quencher und spezifisch gehin- derte Amin-Lichtstabilisierungsmittel ein. Außerdem können etwa 0,1% bis 5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtge- wicht der Feststoffe des Lackes, eines Oxidationsschutzmittels zugegeben werden. Die meisten der vorge- nannten Stabilisierungsmittel werden von Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, New York, vertrieben.

[0053] Bei Gebrauch wird im typischen Fall eine Schicht des Lackes auf ein Substrat mit Hilfe konventioneller Methoden aufgetragen, wie beispielsweise Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Walzenbeschichten, Tauchen oder Streichen. Bei Verwendung als eine Klarlackbeschichtung wird eine Schicht mit einer Dicke im Bereich von 25 bis 76 Mikrometer auf ein Metallsubstrat aufgetragen, wie beispielsweise eine Autokarosserie, die oft- mals mit anderen Lackschichten vorbeschichtet ist, wie beispielsweise einem Elektrotauchlack, einer Grundie- rung und einem Grundlack. Der Lack kann bei Umgebungstemperaturen getrocknet werden oder kann bei An- wendung erhöhter Trocknungstemperaturen für etwa 2 bis 60 min im Bereich von etwa 50° bis 100°C getrock- net werden. Der Lack kann Pigmente enthalten und als Monolack oder als Grundlackschicht über ein grundier- tes Substrat aufgetragen werden.

[0054] Im typischen Fall wird eine Lage einer konventionellen Klarlackzusammensetzung mit Hilfe konventi- oneller Methoden aufgetragen, wie beispielsweise Spritzen, elektrostatisches Spritzen, Walzenbeschichten, Tauchen oder Streichen auf einem Grundlack, wie vorstehend beschrieben wurde. Im Allgemeinen wird die Lage des Grundlackes für 1 min bis 2 Stunden unter Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen abgelüftet, bevor ein Auftrag der Klarlackzusammensetzung erfolgt. Geeignete Klarlackzusammensetzungen können mit Isocyanat vernetzte Zweikomponentenzusammensetzungen einschließen, wie beispielsweise 722005 ChromaPremier® Productive Clear, gemischt mit einem Härter, wie beispielsweise 12305S ChromaP-

remier® Activator oder 34805 als Klarlackzusammensetzung mit geringem VOC-Wert, gehärtet mit 194S Imron Select® Activator. Ebenfalls geeignet sind Isocyanat-freie vernetzte Klarlackzusammensetzungen, wie beispielsweise 1780S Iso-Free-Klarlack, gehärtet mit 1782S Converter und gemischt mit 17755 Mid-Temp Reducer. In geeignete Klarlacke können 4805 Ready mit geringem VOC für einen Klarlackspritzauftrag einbezogen sein. Alle vorgenannten Klarlackzusammensetzungen werden von der DuPont Company, Wilmington, Delaware, vertrieben.

[0055] Nach Erfordernis kann die Zusammensetzung mit Pigment versetzt werden, um einen farbigen Monolack oder Grundlack oder Grundierung zu erzeugen. Es können etwa 0,1% bis 200 Gew.% bezogen auf das Gewicht der Lackfeststoffe an konventionellen farbigen und Plättchenpigmenten unter Anwendung konventioneller Methoden zugesetzt werden, bei denen zuerst ein Mahlgrund erzeugt wird, der Pigmente, Dispergiermittel, Additive und Lösemittel enthält. Im typischen Fall wird der Mahlgrund anschließend mit den übrigen Komponenten des Lackes unter Erzeugung eines Pigment enthaltenden Lackes gemischt. Diese Zusammensetzung kann entsprechend der vorstehenden Beschreibung aufgetragen und getrocknet werden.

[0056] Geeignete Plättchenpigmente schließen die Folgenden ein: Aluminium-Glanzplättchen, extrem feine Aluminiumplättchen, Aluminiumplättchen mittlerer Partikelgröße und mittelfeine Aluminium-Glanzplättchen; Glimmerplättchen, die mit Titandioxid-Pigment aufgetragen werden und auch als Perlmutterpigmente bekannt sind. Geeignete Farbpigmente schließen ein: Titandioxid, Carbonblack, Monoazo-Rottener, Eisenoxid-rot, Chinacridon-Kastanienrot, transparentes rotes Oxid, Dioxazincarbazol-violett, Eisenblau, Indanthron-blau, Chromtitanat, Titangelb, Monoazo-Permanentorange, Ferrit-gelb, Monoazo-Benzimidazol-gelb, transparentes gelbes Oxid, Isoindolingelb, Tetrachlorisoindolin-gelb, Anthanthron-orange, Bleichromatgelb, Phthalocyaningrün, Chinacridonrot, Perylen-Kastanienrot, Chinacridonviolett, vorgedunkeltes Chromgelb, Thioindigorot, transparenter roter Oxidspan, Molybdatorange und Molybdatorangerot.

[0057] Der Lack der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls geeignet, um eine Vielzahl von Substraten mit Beschichtungen zu versehen, wie beispielsweise Metall-, Kunststoff-, Verbundstoff-, Holz- und Betonsubstrate. Der erfindungsgemäße Lack ist besonders geeignet zur Bereitstellung von Pigment enthaltenden Grundlacken in Kfz-Erstlacken oder Reparaturlacken, die typischerweise beim Lackieren von Autokarosserien verwendet werden.

[0058] Diese Lacke sind ebenfalls geeignet als Klarlacke oder Pigment enthaltende Lacke für technische und wartungsbedingte Lackaufträge.

[0059] Der Lack der vorliegenden Erfindung kann auch konventionelle Additive enthalten, wie beispielsweise Stabilisiermittel, Fließverbesserer, Verlaufmittel, Schlagzähmacher, Füller und Hohlkugelchen. Zusätzliche Additive dieser Art werden von der vorgesehenen Anwendung des Lackes abhängen. Füller, Hohlkugelchen, Pigmente und andere Additive, die die Durchsichtigkeit der Beschichtung beeinträchtigen würden, werden typischerweise dann nicht in den Lack einbezogen, wenn dieser zur Verwendung als Klarlack vorgesehen ist.

PRÜFPROZEDUREN

[0060] Die folgenden Prüfprozeduren wurden angewendet, um die in den nachfolgenden Beispielen angegebenen Daten zu erhalten:

ABPLATZBESTÄNDIGKEITSTEST

[0061] Bei diesem Test wird ein Gravelometer eingesetzt und die im Standard ASTM-D-3170-87 beschriebene Prozedur eingehalten, indem ein 55°-Plattenwinkel verwendet wurde und Platten und Steine in dem Gefrierer für mindestens 2 Stunden vor dem Abplatztest gehalten wurden (die Platten wurden mit 0,47 l (1 pint)/1,42 l (3 pint) Steine nach Ausheizen für 30 min bei 60°C (140°F) und anschließendem Lufttrocknen für zusätzlich 7 Tage (Trockenabplatztest) und ebenfalls nach Ausheizen für 30 min bei 60°C (140°F) und anschließendem Lufttrocknen für zusätzlich 7 Tage, gefolgt von zusätzlichen 96 Stunden in einem Feuchtraum (ASTM-D-2247-99) bei 100% relativer Luftfeuchte (Nassabplatztest) getestet.

GLANZMESSUNG

[0062] Der Glanz wurde bei 20° und 60° unter Verwendung eines Glanzmessgerätes nach Byk-Gardener gemessen.

[0063] Der DOI-Wert wurde unter Verwendung eines Dorigon II (HunterLab, Reston, VA) gemessen.

[0064] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Anteile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen.

BEISPIELE

[0065] Es wurden die folgenden Lösungen von hochverzweigtem Copolyesterpolyol hergestellt und zur Erzeugung von Beschichtungszusammensetzungen verwendet.

HOCHVERZWEIGTE COPOLYESTERPOLYOL-LÖSUNG 1

[0066] Es wurde ein hochverzweigtes Copolyesterpolyol synthetisch dargestellt, indem Dimethylolpropansäure und ϵ -Caprolacton mit einem Zinn(II)-Katalysator wie folgt verestert wurde:

Es wurden die folgenden Bestandteile in einen 3-Liter-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührwerk, einem Thermoelement, einem Kurzwegdestillationsaufsatz mit einem Wasserkühler unter Stickstoffstrom ausgestattet war: Dimethylolpropansäure (DMPA, 320 g, 2,39 Mol), ϵ -Caprolacton (640 g, 5,6 Mol), Zinn(II)-di(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_2$), 6 g, 0,015 Mol), Xylol (40 ml); wonach bei 180°C erhitzt wurde. Der Ablauf der Reaktion wurde mit Hilfe der Messungen der Säurezahl und anhand des aufgefangenen Wasservolumens überwacht. Nach 7 Stunden wurden 32 ml Wasser aufgenommen, eine 1 g-Probe abgezogen und in 10 ml DMSO (Dimethylsulfoxid) aufgelöst und die Säurezahl (8,3) durch Titration mit 0,1 N KOH in Methanol bestimmt. Das heiße, viskose, gelbliche bis klare Polymer wurde aus dem Reaktionsapparat in ein Gefäß gegossen. Das Polymer hatte eine M_n von 13.100, ein M_w/M_n von 3,1 (ermittelt mit Hilfe der GPC gegen Polystyrolstandards in THF (Tetrahydrofuran) bei Raumtemperatur), $T_g = -43^\circ\text{C}$ (ermittelt mit Hilfe der DSC (Differentialscanningkalorimetrie)) und hatte ein berechnetes Hydroxyl-Äquivalentgewicht (-OHEW) von 340.

[0067] Zur Verringerung der Viskosität wurde das Copolyesterpolyol in Propylenglykolmonomethyletheracetat bis zu 64% Trockensubstanz aufgelöst.

HOCHVERZWEIGTE COPOLYESTERPOLYOL-LÖSUNG 2

[0068] Es wurde ein hochverzweigtes Copolyesterpolyol synthetisch dargestellt, indem Dimethylolpropansäure und ϵ -Caprolacton und Pentaerythrit mit einem Zinn(II)-Katalysator wie folgt verestert wurde:

Es wurden die folgenden Bestandteile in einen 3-Liter-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührwerk, einem Thermoelement, einem Kurzwegdestillationsaufsatz mit einem Wasserkühler unter Stickstoffstrom ausgestattet war: Dimethylolpropansäure (DMPA, 400 g, 2,98 Mol), Pentaerythrit (32,4 g, 0,24 Mol), Zinn(II)-di(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_2$), 6 g, 0,015 Mol), Xylol (10 g); wonach bei 180°C erhitzt wurde. Der Ablauf der Reaktion wurde mit Hilfe der Messungen der Säurezahl und anhand des aufgefangenen Wasservolumens überwacht. Nach 12 Stunden wurden 51 ml Wasser aufgenommen, eine 1 g-Probe abgezogen und in 10 ml DMSO aufgelöst und die Säurezahl (3,7) durch Titration mit 0,1 N KOH in Methanol bestimmt. Das Erhitzen des Reaktionsgemisches wurde auf 120°C reduziert und ϵ -Caprolacton (800 g, 7,0 Mol) langsam im Verlaufe von 3 bis 5 min zugegeben. Nach 85 min wurde eine Probe von 0,1 g entnommen und 0,01 g Undecan zugegeben und in 1 ml THF aufgelöst und anschließend mit Hilfe der GC (Gaschromatographie) analysiert, um eine im Wesentlichen vollständige Umsetzung von ϵ -Caprolacton zu bestätigen. Das heiße, viskose, gelbliche bis klare Polymer wurde aus dem Reaktionsapparat in ein Gefäß gegossen. Das Polymer hatte eine M_n von 5.500, M_w/M_n von 2,1, ermittelt mit Hilfe der GPC gegen Polystyrolstandards in DMAC bei 135°C eine Grenzviskosität von 0,082 dl/g, $T_g = -47^\circ\text{C}$ anhand der DSC und einen berechneten -OH-EW von 350.

[0069] Zur Verringerung der Viskosität wurde das Copolyesterpolyol in Propylenglykolmonomethyletheracetat bis zu 64 Gew.% Trockensubstanz aufgelöst.

HOCHVERZWEIGTE COPOLYESTERPOLYOL-LÖSUNG 3

[0070] Es wurde ein hochverzweigtes Copolyesterpolyol synthetisch dargestellt, indem Dimethylolpropansäure und ϵ -Caprolacton und Pentaerythrit mit einem Zinn(II)-Katalysator wie folgt verestert wurde:

Es wurden die folgenden Bestandteile in einen 3-Liter-Dreihalskolben gegeben, der mit einem Rührwerk, einem Thermoelement, einem Kurzwegdestillationsaufsatz mit einem Wasserkühler unter Stickstoffstrom ausgestattet war: Dimethylolpropansäure (DMPA, 250 g, 1,86 Mol), Pentaerythrit (20,2 g, 0,15 Mol),

Zinn(II)-di(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{H}_{15})_2$), 6 g, 0,015 Mol), Xylol (10 g); wonach bei 180°C erhitzt wurde. Der Ablauf der Reaktion wurde mit Hilfe der Messungen der Säurezahl und anhand des aufgefangenen Wasservolumens überwacht. Nach 11 Stunden wurden 30 ml Wasser aufgenommen, eine 1 g-Probe abgezogen und in 10 ml DMSO aufgelöst und die Säurezahl (3,9) durch Titration mit 0,1 N KOH in Methanol bestimmt. Das Erhitzen des Reaktionsgemisches wurde auf 120°C reduziert und ϵ -Caprolacton (800 g, 7,0 Mol) langsam im Verlaufe von 3 bis 5 min zugegeben. Nach 80 min wurde eine Probe von 0,1 g entnommen und 0,01 g Undecan zugegeben und in 1 ml THF aufgelöst und anschließend mit Hilfe der GC analysiert, um eine im Wesentlichen vollständige Umsetzung von ϵ -Caprolacton zu bestätigen. Das heiße, viskose, gelbliche bis klare Polymer wurde aus dem Reaktionsapparat in ein Gefäß gegossen. Das Polymer hatte eine Tg von -51 °C anhand der DSC und einen berechneten -OH-EW von 490.

[0071] Zur Verringerung der Viskosität wurde das Copolyesterpolyol in Propylenglykolmonomethyletheracetat bis zu 64,5 Gew.% Trockensubstanz aufgelöst.

HOCHVERZWEIGTE COPOLYESTERPOLYOL-LÖSUNG 4

[0072] Es wurde ein hochverzweigtes Copolyesterpolyol synthetisch dargestellt, indem Dimethylolpropansäure, Pentaerythrit und ϵ -Caprolacton wie folgt verestert wurde:

Die folgenden Bestandteile wurden in einen 12-Liter-Reaktionsapparat gegeben, der mit einem Rührwerk, einem Thermoelement, einem Kurzwegdestillationsaufsatz mit einer Wasserabtrennung unter Stickstoffstrom ausgestattet war:

Dimethylolpropansäure (DMPA)	2063,4
Pentaerythrit (PE)	167,1
Zinn(II)-2-ethylhexanoat	31,0
Xylol	108,3

[0073] Das Reaktionsgemisch wurde bis zu seiner Rückflusstemperatur erhitzt und das Reaktionswasser von dem Wasserabscheider aufgefangen. Der Reaktionsablauf wurde anhand der aufgenommenen Wassermenge überwacht und die Reaktionstemperatur nicht über 185°C steigen gelassen. Im Verlaufe der Reaktion wurden zusätzlich 20 g Xylol zugegeben, um die Rückflusstemperatur unterhalb von 185°C zu halten. Sobald die aufgefangene Wassermenge sich dem theoretischen Wert annäherte (277 g) wurden die Messungen der Säurezahl zur Bestimmung des Endpunktes verwendet, bei dem es sich um eine Säurezahl kleiner als 5 handelte. Bei einer gemessenen Säurezahl von 1,7 ließ man den Reaktionsapparat bis 120°C abkühlen. Sodann wurden 4.126,8 g ϵ -Caprolacton im Verlaufe von 15 bis 20 min langsam durch einen Zugabetrichter zugegeben. Der Reaktionsapparat wurde bei 120°C gehalten, bis die Feststoffe einen Wert von 95% überschritten. Sodann ließ man den Reaktionsapparat bis 90°C kühlen und verdünnte die resultierende Polymerlösung mit 1.391,8 g Methylethylketon. Zum Kühlen des Reaktionsapparates bis unterhalb von 50°C wurde ein Luftstrom verwendet.

[0074] Das Polymer hatte eine M_n von 5.035, ein M_w/M_n von 1,68 (ermittelt mit Hilfe der GPC unter Verwendung von Polystyrol als Standard mit einer SEC-hohen MW-Säule), einen OH/Äquivalentwert von 184,5 und eine berechnete -OH EW von 300,2. Die Polymer-Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 80,2%, eine Viskosität nach Gardner Holdt von V+1/4 und eine abschließende Säurezahl von 2,1, die auf Feststoffe korrigiert war.

HOCHVERZWEIGTE COPOLYESTERPOLYOL-LÖSUNG 5

[0075] Es wurde ein hochverzweigtes Random-Copolyesterpolyol synthetisch dargestellt, indem Dimethylolpropansäure, Pentaerythrit und ϵ -Caprolacton wie folgt verestert wurde:

Die folgenden Bestandteile wurden in einen 12-Liter-Reaktionsapparat gegeben, der mit einem Rührwerk, einem Thermoelement, einem Kurzwegdestillationsaufsatz mit einem Wasserabscheider unter Stickstoffstrom ausgestattet war:

Dimethylolpropansäure (DMPA)	1668,8
Pentaerythrit (PE)	67,6
Zinn(II)-2-ethylhexanoat	25,1
ϵ -Caprolacton (CL)	3337,6
Xylol	87,6

[0076] Das Reaktionsgemisch wurde bis zu seiner Rückflusstemperatur erhitzt und das Reaktionswasser von dem Wasserabscheider aufgefangen. Der Reaktionsablauf wurde anhand der aufgenommenen Wassermenge überwacht und die Reaktionstemperatur nicht über 185°C steigen gelassen. Im Verlaufe der Reaktion wurden zusätzlich 40 g Xylol zugegeben, um die Rückflusstemperatur unterhalb von 185°C zu halten. Sobald die aufgefangene Wassermenge sich dem theoretischen Wert von 224 g annäherte, wurden die Messungen der Säurezahl zur Bestimmung des Endpunktes verwendet, bei dem es sich um eine Säurezahl kleiner als 5 handelte. Bei einer gemessenen Säurezahl von 3,0 ließ man den Reaktionsapparat bis 90°C abkühlen. Der Reaktionsapparat wurde bei 120°C gehalten, bis die Feststoffe einen Wert von 95% überschritten. Sodann ließ man den Reaktionsapparat bis 90°C kühlen und verdünnte die resultierende Polymerlösung mit 2.537,3 g Polyethylenglykolmonomethylether. Zum Kühlen des Reaktionsapparates bis unterhalb von 50°C wurde ein Luftstrom verwendet.

[0077] Das Polymer hatte eine M_n von 7.065, ein M_w/M_n von 3,27 (ermittelt mit Hilfe der GPC unter Verwendung von Polystyrol als Standard mit einer SEC-hohen MW-Säule), einen OH/Äquivalentwert von 166,8 und eine berechnete -OH EW von 335,8. Die Polymer-Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 65,6%, eine Viskosität nach Gardner Holdt von V+1/2 und eine abschließende Säurezahl von 2,5.

BEISPIELE FÜR GRUNDLACKE

GRUNDLACKANSATZ

[0078] Es wurde ein "Red Metallic Composite Tinting A" hergestellt, indem miteinander in einem Druckluftmischer die nachfolgend angegebenen und von der DuPont Company, Wilmington, Delaware, vertriebenen Komponenten gemischt wurden:

Komponente	Beschreibung	Gramm
864J	DuPont Master Tint® Magenta-Farbtön	7884,55
813J	DuPont Master Tint® mittelgrober Aluminium-Farbtön	1010,06
	Summe	8894,61

[0079] Es wurde ein "Red Metallic Composite Tinting B" hergestellt, indem miteinander in einem Druckluftmischer die nachfolgend angegebenen und von der DuPont Company, Wilmington, Delaware, vertriebenen Komponenten gemischt wurden:

Komponente	Beschreibung	Gramm
864J	DuPont Master Tint® Magenta-Farbtön	5870,26
813J	DuPont Master Tint® mittelgrober Aluminium-Farbtön	924,35
	Summe	6794,61

[0080] Es wurde ein Lösemittelgemisch "Solvent Blend C" hergestellt, indem die folgenden Inhaltsstoffe in einem Druckluftmischer gemischt wurden:

LÖSEMITTELGEMISCH C

Komponente	Gramm
Butylacetat	7964,60
Methylamylketon	3413,40
Summe	11378,00

[0081] Es wurde eine CAB-Lösung D hergestellt, wie sie nachfolgend gezeigt ist, indem langsam Celluloseacetatbutyrat dem Lösemittel unter Mischen in einem Druckluftmischer zugegeben wurde:

Komponente	Beschreibung	Gramm
Solvent Blend C	Lösemittelgemisch	5055,57
CAB-381-20*	Celluloseacetatbutyrat	669,12
CAB-531-1*	Celluloseacetatbutyrat	223,04
Summe		5947,73

* vertrieben von Eastman Chemical Co., Kingsport, Tennessee.

[0082] Die Wachsdispersion E wurde wie folgt erzeugt:

Zu einem mit Stickstoff gefüllten Reaktionsapparat wurden 5.508,25 Gewichtsteile Xylol gegeben, gefolgt von 826,50 Gewichtsteilen A-C® 405 (T) Ethylen/Vinylacetat-Copolymer, vertrieben von Honeywell Specialty Chemicals, Wax and Additives, Morristown, New Jersey. Die Mischung wurde unter heftiger Bewegung bis 68°C (154°F) erhitzt und für 60 min gehalten. Während noch gemischt wurde, wurden im Verlaufe von 10 min mit einer Zugabegeschwindigkeit von 751,7 Gewichtsteilen pro Minute 7.472,47 Gewichtsteile Butylacetat bei einer Temperatur zwischen 66,7° und 68,9°C (152°F bis 156°F) zugegeben. Die Temperatur fiel bis näherungsweise 50°C (122°F) ab und die Charge wurde für weitere 30 min bei dieser Temperatur gemischt. Anschließend wurde die Charge bis zu einem Maximum von 30°C (86°F) unter Mischen gekühlt, für eine weitere Stunde gemischt und anschließend filtriert.

[0083] Die Grundlacke der Vergleichsbeispiele 1 und 3 sowie der Beispiele 2 und 4 der vorliegenden Erfindung wurden hergestellt, indem die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten zugesetzt und anschließend in einer mechanischen Schüttelvorrichtung geschüttelt wurden:

TABELLE 1

Komponente	Vgl.Beisp. 1	Bsp. 2	Vgl.Beisp. 3	Bsp. 3
Red Metallic Composite Tinting A	518,42	518,42		
Red Metallic Composite Tinting B			387,16	387,16
ChromaPremier® 62320F Grundlack-Binder	453,30		579,37	
CAB- Lösung D		156,15		200,34
hochverzweigte Copolyesterpolyol-Lösung 5		35,86		45,65

Wachsdispersion E		261,86		334,69
Chroma Systems® 7175S Basemaker	828,27		833,47	
Lösemittelgemisch C		827,72		832,16
Summe	1799,99	1800,01	1800,00	1800,00

BLECHVORBEREITUNG

[0084] Es wurde eine selbstätzende Grundierung DuPont Variprime® angesetzt, indem 600 g 615S Variprime® mit 400 g 616S Converter, alle vertrieben von DuPont Company, Wilmington, Delaware, gemischt wurden. Die selbstätzende Grundierung wurde entsprechend den Anweisungen in dem von der DuPont Company, Wilmington, Delaware, mitgelieferten technischen Handbuch des ChromaSystem™ auf kaltgewalzten Stahlblechen (geschliffen mit Norton 80-D-Schleifpapier, vertrieben von Norton, Worcester, Massachusetts und zwei Mal mit DuPont 3900S First Klean™, vertrieben von DuPont Company, Wilmington, Delaware abgewischt) aufgespritzt und führte zu einer Filmdicke von 25,4 bis 28 Mikrometer (1,0 bis 1,1 mil). Grundlacke vom ChromaPremier®-Typ (Proben 1 bis 4) wurden sodann entsprechend den Anweisungen in ChromaPremier®-Basecoat im technischen Handbuch des ChromaSystem™ aufgetragen und führten zu Filmdicken von 51 bis 56 Mikrometer (2,0 bis 2,2 mil). Nach dem Ablüften wurde ein Klarlack 72200S ChromaPremier® Productive Clear (528 g 72200S ChromaPremier® Productive Clear, gemischt mit 187 g 12305S ChromaPremier® Activator (Härter) und 185 g 123755 ChromaPremier® Medium Reducer, alle vertrieben von DuPont Company, Wilmington, Delaware) entsprechend den Anweisungen im technischen Handbuch des ChromaSystem™ aufgetragen und führte zu einer Filmdicke von 58 bis 61 Mikrometer (2,3 bis 2,4 mil). Nach dem Ablüften wurden die Platten für 30 min bei 60°C (140°F) ausgeheizt. Anschließend wurden die Platten für eine Woche bei näherungsweise 25°C bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit vor dem Testen gealtert.

TESTERGEBNISSE

[0085] In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die Werte für Glanz (unter Verwendung eines Glanzmessgerätes BYK-Gardner) und Bildklarheit (unter Verwendung eines Dorigon II-Messgerätes) auf Grundlack-/Klarlack-Platten zusammengestellt:

TABELLE 2

Grundlack*	20° Glanz	60° Glanz	DOI
Vgl. Beisp. 1	78,8	89,6	96,7
Beisp. 2	86,2	93,3	93,8
Vgl. Beisp. 3	89,4	93,8	97,5
Beisp. 4	87,9	93,7	96,3

* alle Grundlacke wurden zusätzlich mit dem vorstehend unter "Blechvorbereitung" beschriebenen Klarlack beschichtet.

[0086] Das Vorhandensein des hyperverzweigten Harzes in den Grundlacken beeinträchtigte nicht die Qualität des Aussehens der Beschichtung.

[0087] Die Grundlack-/Klarlack-Platten wurden einem Abplatzbeständigkeitstest unterzogen, wie er vorstehend beschrieben wurde. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 gezeigt:

TABELLE 3

Grundlack*	trockene Abplatzbeständigkeit		nasse Abplatzbeständigkeit	
	1 pint	3 pint	1 pint	3 pint
Vgl. Beisp. 1	4 BV	4 BV	3 BV	2 BV
Beisp. 2	6BV	5 BV	6 V V	5 V V
Vgl. Beisp. 3	5 BB/BV	4 BB/BV	3 V V	3 V V
Beisp. 4	6 V V	6 V V	5 V V	6 V V

* alle Grundlacke wurden zusätzlich mit den in "Blechvorbereitung" beschriebenen Klarlack beschichtet.

Nomenklatur für Tabelle 3:

- VV bedeutet Haftungsverlust zwischen den Schichten der DuPont Variprime®-selbststän-
 BB bedeutet Haftungsverlust zwischen den Schichten des Grundlackes
 BV bedeutet Haftungsverlust zwischen Grundlack und DuPont Variprime®-selbststän-
 dende Grundierung

[0088] Die Daten zeigten, dass das Abplatzverhalten der Platten speziell von der Zugabe des hyperververzweigten Harzes zu dem Grundlack profitierte.

[0089] Die nachfolgende Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse des Kreuzschnitt- und Gitterschnitt-Haftungstests (ASTM D3359) nach 96 Stunden in dem Feuchtraum (ASTM-D-2247-99) bei 100% relativer Luftfeuchtigkeit. Die Ablesungen wurden vor der Exponierung (zu Anfang), unmittelbar nach der Entnahme aus dem Feuchtraum (nass) und nach 24 Stunden Erholung genommen.

TABELLE 4

Grundlack*	Haftung im Kreuzschnitt			Haftung im Gitterschnitt			
	Anfang	nass	24 h**	Anfang	nass	24 h**	Blasenbildung
Vgl. Beisp. 1	10-	0 BV	10-	9 BV	0 BV	7 BV	4 M
Beisp. 2	10	10	10	8 BV	6 BV	8 BV	2 F
Vgl. Beisp. 3	10	7 BV	10-	8BV	5 BV	8 BV	6 F
Beisp. 4	10	10	10-	10	7 BV	8 BV	2 F

* alle Grundlacke wurden zusätzlich mit den vorstehend in "Blechvorbereitung" beschriebenen Grundlack beschichtet

** nach 24 Stunden Erholung

Nomenklatur für Tabelle 4:

- VV bedeutet Haftungsverlust zwischen den Schichten der DuPont Variprime®-selbststän-
 BB bedeutet Haftungsverlust zwischen Grundlack und DuPont Variprime®-selbststän-
 dende Grundierung
 Blasenbildungsbewertungen beruhen auf dem Standard ASTM D714-87.

[0090] Die Daten zeigten, dass die Nassbeständigkeit der Platten speziell von der Zugabe eines hyperververzweigten Harzes zu den Grundlacken profitierte.

Patentansprüche

1. Lack, aufweisend eine Lösung in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel eines hochverzweigten Copolyesterpolyols mit einer zahlengemittelten Molekularmasse im Bereich von 1.000 bis 30.000, mit Hydroxylgruppen im Bereich von 5 bis 200 pro Polymerkette und mit Carboxylgruppen im Bereich von 0 bis 40 pro Polymerkette, wobei das Copolyesterpolyol aus einer Monomermischung polymerisiert ist, die einen Kettenverlängerer enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxycarbonsäure, einem Lacton einer Hydroxycarbonsäure und einer Kombination davon; sowie einem oder mehreren hyperververzweigten Monomeren, wobei das hyperververzweigende Monomer eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxylgruppen, zwei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe und drei Hydroxylgruppen, oder drei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe hat und wobei das Gewichtsverhältnis des hyperververzweigten Monomers zu dem Kettenverlängerer in der Monomermischung im Bereich von 1/0,3 bis 1/20 liegt.

2. Lack nach Anspruch 1, wobei die Monomermischung ferner ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts aufweist, das im Bereich von 1 bis 6 Funktionalitäten hat, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl, Amin, Epoxid, Carboxyl und einer Kombination davon.

3. Lack nach Anspruch 1, wobei die Monomermischung hyperverzweigendes Monomer enthält, das zwei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe oder drei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe hat, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol ferner umgesetzt wird mit Monoepoxy oder Diol, um dem hochverzweigten Copolyesterpolyol mit dem genannten Bereich von Hydroxylgruppen zu ergeben.

4. Lack nach Anspruch 1, wobei das hyperverzweigende Monomer Dialkylolpropansäure ist und das Lacton Caprolacton ist.

5. Lack nach Anspruch 2, wobei das hyperverzweigende Monomer Dialkylolpropansäure ist, das Lacton Caprolacton ist und das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts Pentaerythrit oder Trimethylolpropan ist.

6. Lack nach Anspruch 2, wobei das hyperverzweigende Monomer Dimethylolpropansäure ist, das Lacton Caprolacton ist und das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts Pentaerythrit ist.

7. Lack nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Lack ein Acrylpolymer, Polyester, Alkydharz, acrylisches Alkydharz, Celluloseacetatbutyrat, ein iminiertes acrylisches Polymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Nitrocellulose, Weichmacher oder eine Kombination davon aufweist.

8. Lack nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Lack ferner metallische Trocknungsmittel aufweist, Chelatkomplexbildner oder eine Kombination davon.

9. Lack nach Anspruch 1 oder 2, aufweisend das hochverzweigte Copolyesterpolyol im Bereich von 2 Gew.% bis 100 Gew.%.

10. Lack nach Anspruch 1 oder 2, aufweisend das hochverzweigte Copolyesterpolyol im Bereich von 5 Gew.% bis 50 Gew.%.

11. Lack nach Anspruch 1 oder 2, aufweisend ein Pigment, Plättchen oder eine Kombination davon.

12. Lack nach Anspruch 1, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol hergestellt wird durch Polymerisieren des Kettenverlängerers und hochverzweigter Monomere in einem Schritt.

13. Lack nach Anspruch 2, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol hergestellt wird durch Polymerisieren des Kettenverlängerers, des Mittels zum Kontrollieren des Molekulargewichts und der hochverzweigten Monomere in einem Schritt.

14. Lack nach Anspruch 1, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt wird, indem zuerst die hochverzweigten Monomere polymerisiert werden, gefolgt vom Polymerisieren des Kettenverlängerers.

15. Lack nach Anspruch 2, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt wird, indem zuerst das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts und die hochverzweigten Monomere polymerisiert werden, gefolgt vom Polymerisieren des Kettenverlängerers.

16. Lack nach Anspruch 1, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt wird, indem zuerst die hochverzweigten Monomere und ein Teil des Kettenverlängerers polymerisiert werden, gefolgt vom Polymerisieren des übrigen Teils des Kettenverlängerers.

17. Lack nach Anspruch 2, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt wird, indem zuerst das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts polymerisiert wird sowie die hochverzweigten Monomere und ein Teil des Kettenverlängerers, gefolgt vom Polymerisieren des übrigen Teils des Kettenverlängerers.

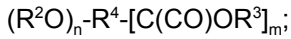
18. Lack nach Anspruch 2, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt wird, indem zuerst das Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts sowie ein Teil der hochverzweigten Monomere und ein Teil des Kettenverlängerers polymerisiert werden, gefolgt vom Polymerisieren des übrigen Teils der hochverzweigten Monomere und des Kettenverlängerers.

19. Lack nach Anspruch 2, wobei das hochverzweigte Copolyesterpolyol stufenweise hergestellt wird, in-

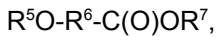
dem zuerst Teile des Mittels zum Kontrollieren des Molekulargewichts, sowie hochverzweigte Monomere und der Kettenverlängerer polymerisiert werden, gefolgt vom Polymerisieren des übrigen Teils des Mittels zum Kontrollieren des Molekulargewichts, der hochverzweigten Monomere und des Kettenverlängerers.

20. Lack, aufweisend ein hochverzweigtes Copolyesterpolyol, polymerisiert aus einer Monomermischung, welche aufweist:

ein oder mehrere hyperverzweigende Monomere mit der Strukturformel:



einen Kettenverlängerer, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxycarbonsäure, einem Ester einer Hydroxycarbonsäure und einer Kombination davon, wobei die Hydroxycarbonsäure die Strukturformel hat:



worin:

R^2 und R^5 sind H oder $(O)CR^8$;

R^3 und R^7 sind H, C_{1-12} -Hydrocarbyl-Reste oder Hydroxyl-substituierter C_{1-12} -Hydrocarbyl-Rest,

R^4 ist C_{1-12} -Hydrocarbyl-Rest mit $m+n$ freien Valenzen,

R^6 ist C_{1-12} -Hydrocarbyl-Rest mit zwei freien Valenzen,

R^8 ist H oder C_{1-200} -Hydrocarbyl-Rest und

$m+n$ liegt im Bereich von 3 bis 6 und unter der Voraussetzung, dass n oder m gleich 1 ist.

21. Lack nach Anspruch 20, wobei die Monomermischung ferner ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts aufweist, das die Formel hat:



worin:

R^1 ist C_{1-200} -Hydrocarbyl-Rest mit freien Valenzen im Bereich von 1 bis 6,

Z ist eine Hydroxyl-, Carboxyl-, Amin- oder Epoxygruppe und

k liegt im Bereich von 1 bis 6.

22. Verfahren zum Herstellen einer Beschichtung auf der Oberfläche eines Substrats, welches Verfahren umfasst: Aufbringen einer Schicht eines Lackes auf der Oberfläche, wobei der Lack eine Lösung in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel eines hochverzweigten Copolyesterpolyols mit einer zahlengemittelten Molekularmasse im Bereich von 1.000 bis 30.000 aufweist, mit Hydroxylgruppen im Bereich von 5 bis 200 pro Polymerkette und mit Carboxylgruppen im Bereich von 0 bis 40 pro Polymerkette, wobei das Copolyesterpolyol aus einer Monomermischung polymerisiert ist, die einen Kettenverlängerer enthält, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer Hydroxycarbonsäure, einem Lacton einer Hydroxycarbonsäure und einer Kombination davon; sowie einem oder mehreren hyperverzweigenden Monomeren, wobei das hyperverzweigende Monomer eine Carboxylgruppe und zwei Hydroxylgruppen, zwei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe, eine Carboxylgruppe und drei Hydroxylgruppen oder drei Carboxylgruppen und eine Hydroxylgruppe hat, und wobei das Gewichtsverhältnis des hyperverzweigenden Monomers zu dem Kettenverlängerer in der Monomermischung im Bereich von 1/0,3 bis 1/20 liegt; und Trocknen der Schicht unter Erzeugung der Beschichtung auf der Oberfläche des Substrats.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Monomermischung ferner ein Mittel zum Kontrollieren des Molekulargewichts aufweist, das im Bereich von 1 bis 6 Funktionalitäten hat, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Hydroxyl, Amin, Epoxid, Carboxyl und einer Kombination davon.

24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, ferner umfassend das Aufbringen einer Schicht einer Klarbeschichtungszusammensetzung auf der Schicht des Lackes.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei der Lack eine Pigment enthaltende Grundbeschichtungszusammensetzung ist.

26. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, wobei der Schritt des Trocknens unter Umgebungsbedingungen erfolgt.

27. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, wobei der Schritt des Trocknens bei erhöhten Temperaturen erfolgt.

28. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, wobei der Lack eine Pigment enthaltende Grundbeschichtung oder eine Klarbeschichtungszusammensetzung ist.

29. Beschichtetes Substrat, hergestellt in Einstimmung mit dem Verfahren nach Anspruch 22 oder 23.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen